

На правах рукописи



ФАНИНА ЕВГЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Белгород – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный консультант

Строкова Валерия Валерьевна
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты

Кривобородов Юрий Романович
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры химической
технологии композиционных и вяжущих
материалов ФГБОУ ВО «Российский
химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

Саркисов Юрий Сергеевич
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Химии»
ФГБОУ ВО «Томский государственный
архитектурно-строительный
университет»

Яковлев Андрей Васильевич
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры «Химия
и химическая технология материалов»
ФГБОУ ВО «Саратовский государ-
ственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджет-
ное образовательное учреждение выс-
шего образования «Санкт-
Петербургский государственный техно-
логический институт (технический уни-
верситет)»

Защита состоится «29» марта 2019 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.014.05 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГК 242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте: http://gos_att.bstu.ru/dis/fanina.

Автореферат разослан «22» января 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета _____



Е.А. Дороганов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Важным направлением развития технологии тугоплавких неметаллических материалов в различных областях науки и техники является создание композитов и изделий нового поколения с функциональными свойствами. Так, для электропроводящих композитов, функциональность заключается в наличии обратной связи в системе «внешняя среда – электрические свойства композита», что позволяет создавать такие устройства, как экономичные обогреватели, токопроводящие панели, специальные заземляющие устройства, экраны и другие изделия. Введение в состав традиционных видов материалов токопроводящих компонентов в виде углеродных материалов, приводит к образованию электропроводящей матрицы с переносом заряда, что позволяет применять их в строительстве при создании изделий, обладающих повышенными комфортными, безопасными экологическими характеристиками.

Физико-химические свойства токопроводящих композитов обусловлены процессами межфазного взаимодействия на поверхности и в объеме материала исходной матрицы – обеспечивающей конструкционные свойства, и токопроводящей матрицы – обеспечивающей резистивные характеристики. Ряд видов матриц, таких как портландцемент, глинистые и карбонатные породы, метасиликаты – совместимы с переходными формами углерода (графиты, сажа, антрациты, углеродные наноматериалы (нанотрубки)) и могут выдерживать достаточно высокие температуры. Композиты на их основе достаточно технологичны при изготовлении электропроводящих изделий и конструкций, обладают низкой себестоимостью и приемлемыми экологическими характеристиками в системах жизнедеятельности человека.

В тоже время, массовое производство электропроводящих композиционных материалов сдерживается: отсутствием модели электропроводности токопроводящих композитов, которая позволит интерполировать электрическую проводимость в зависимости от концентрации и агрегации частиц токопроводящей фазы, необходимой для проектирования составов материалов с заданными стабильными токопроводящими характеристиками; не решенной задачей агрегации углеродных материалов и возникающими в этой связи задачами оптимизации реотехнологических свойств смесей; снижением прочности композитов при введении токопроводящих компонентов.

В этой связи, актуальным является комплексное исследование и разработка принципов управления процессами структурообразования и проектирования композиционных электропроводящих материалов на основе различных видов конструкционных матриц и переходных форм углерода на всех технологических этапах, с целью повышения эффективности технологий их производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках: ФЦП Меропр. 1.3. шифр 2007-3-1.3-24-01-045 (2007 г.); гос. задания по проекту № 7.4547.2011 (2012–2014 гг.); программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова № Б-26/12 (2012–2014 гг.); Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Старт» № 206ГС1/8707, 2014–2015 гг.; Программы развития опорного

университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова № А-42/17 (2017–2019 гг.); гранта президента РФ НШ-2724.2018.8.

Степень разработанности темы. Изучением возможности использования переходных форм углерода, в частности сажи и графита для производства электропроводящих бетонов занимался ряд отечественных научных школ, начиная с середины XX века, зарубежных – с конца 80-х годов XX века. Большинство работ были направлены на изучение влияния состава смесей на электрические и прочностные характеристики получаемых композитов.

Тем не менее, до настоящего времени не решены вопросы: условий формирования структуры композитов с заданными электрическими, прочностными, электроповерхностными свойствами; прогнозирования реологических свойств дисперсных систем при формировании материалов и изделий на основе различных видов конструкционных матриц и переходных форм углерода; увеличения сроков эксплуатации функциональных электропроводящих систем строительного назначения; отсутствуют сведения о технологии токопроводящих паст, суспензий и прессованных масс.

Цель работы. Теоретическое обоснование и создание эффективных технологий электропроводящих композиционных материалов объемного и пленочного типов на основе матриц, обеспечивающих конструкционные и резистивные свойства, с использованием переходных форм углерода.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- создание математических моделей электропроводности композиционных токопроводящих материалов для получения систем стабильных в эксплуатации;
- установление закономерностей формирования токопроводящей матрицы композитов на основе конструкционных матриц различного состава и переходных форм углерода;
- установление концентрационных пределов порога электрической проводимости для токопроводящей фазы в матрицах гидратационного твердения и сухого прессования для объемных композитов, а также в суспензиях для получения покрытий;
- установление влияния соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды на величину электрического температурного коэффициента и энергию активации проводимости;
- регулирование электроповерхностных свойств суспензий, паст и прессованных масс;
- обоснование гипотезы о радикальном маршруте гидратации портландцемента и оценка характера влияния свободных радикалов на прочность цементного камня;
- разработка технологии композиционных электропроводящих материалов объемного и пленочного типов на основе переходных форм углерода и различных видов конструкционных матриц с разным температурным коэффициентом сопротивления;

– разработка практических рекомендаций и нормативной документации по изготовлению электропроводящих композиционных материалов на основе матриц различного вида и переходных форм углерода. Апробация технологий полученных композитов.

Научная новизна. Разработаны принципы управления процессами структурообразования токопроводящих композиционных материалов как систем «матрица в матрице» на основе различных видов конструкционных и электропроводящих составляющих и использования переходных форм углерода на всех технологических этапах производства, заключающиеся в: моделировании электрической проводимости с учетом типа гетерогенной системы; установлении пороговых концентраций токопроводящих компонентов матрицы; регулировании реотехнологических характеристик путем установления соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды с учетом заданных электроповерхностных свойств суспензий, паст или прессованных масс; введении добавок, регулирующих количество свободных радикалов (для повышения прочностных характеристик цементных паст); установлении параметров прессования (для керамических масс) и рационального диапазона температуры отжига (для суспензий на основе метасиликата натрия).

Разработаны функциональные модели электрической проводимости различных гетерогенных систем – феноменологическая и топологическая, позволяющие осуществлять проектирование составов токопроводящих композитов на основе переходных форм углерода с заранее заданными свойствами – электрическими, прочностными, термической устойчивостью.

Установлены и научно обоснованы концентрационные пределы порога электрической проводимости для токопроводящей фазы в матрицах гидратационного твердения и сухого прессования, при которых происходит агрегация частиц переходных форм углерода и установление баланса сил при взаимодействии между компонентами гетерогенной среды. Более высокие концентрации пороговой электрической проводимости переходных форм углерода (в которых сочетаются атомы с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией – ископаемые угли, антрациты) обусловлены специфическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды композита, в отличие от графитов с sp^2 -гибридизацией.

Высказана и научно обоснована гипотеза о возможном, но не превалирующем, радикальном маршруте гидратации цемента, обеспечивающем повышение его активности. Гипотеза обоснована комплексными исследованиями процессов гидратации методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с помощью спиновой метки – 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидин-1-оксила. Наличие радикального механизма подтверждается увеличением прочности цементного камня до 40 % при введении 0,05 % добавки, генерирующей свободные радикалы. Установлено изменение электронной плотности неспаренного электрона спиновой метки в зависимости от соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также снижение ее концентрации в течение первых 3–5 суток. Начальная концентрация дисперсионной среды 10–19 % соответствует полному связыванию воды в течение 7 суток, когда спектр молекулы иминоксила приоб-

ретаает конфигурацию, соответствующую вращению электронов в кристалле. При содержании воды в цементном тесте более 19 % фиксируются сигналы от молекул спиновой метки, находящихся в воде и не связанных в кристаллизационную форму.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны принципы проектирования функциональных токопроводящих композиционных материалов объемного типа и проводящих покрытий на основе матриц различного состава и переходных форм углерода, заключающиеся в регулировании пороговых концентраций переходных форм углерода и концентрационных пределов порога электрической проводимости, с учетом предложенных феноменологической и топологической моделей электрической проводимости различных гетерогенных сред и установленных закономерностей агрегации токопроводящих частиц, электрических, реологических, электроповерхностных, прочностных свойств композитов.

Предложена методика исследования гидратации портландцемента с помощью спиновой метки – 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксиперидин-1-оксила.

Разработана технология и регламент производства низкотемпературных объемных композиционных нагревательных элементов на основе электропроводящих бетонов с температурой нагрева поверхности 40–60 °С, удельной проводимостью тепловыделяющего слоя 0,03–0,05 Ом⁻¹·м⁻¹ и пределом прочности при сжатии 20 МПа.

Предложены составы сухих строительных смесей цементных токопроводящих композитов с использованием углеродных материалов и механоактивированного песка для децентрализованных систем и конструкций электрического обогрева с удельной электрической проводимостью 1,5–16 Ом⁻¹·м⁻¹; пределом прочности при сжатии – 22,5–30 МПа; теплопроводностью – 0,4–0,5 Вт/м·К с высоким уровнем электро- и пожарной безопасности при эксплуатации, стабильностью электрофизических характеристик.

Разработаны составы, а также ресурсо- и энергосберегающая технология получения пленочных нагревательных систем с положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления 15–20 Ом/°С, удельной проводимостью 0,2–1 Ом⁻¹·м⁻¹, высокой стабильностью в работе при изменении тепловых нагрузок. Рациональный диапазон температур отжига суспензий на основе жидкого стекла составляет 150–200 °С.

На основе дисперсий графита и карбонатных пород разработаны композиционные электропроводящие материалы для проточного водонагревателя с положительным коэффициентом температурного электрического сопротивления 15–20 Ом/°С, сверхнизким напряжением до 19 В и мощностью единичного элемента 150–620 Вт.

Разработана технология высокотемпературных резистивных элементов (200–600 °С) на основе графита и полиминеральных глин с удельной проводимостью 0,5–8 Ом⁻¹·м⁻¹, позволяющая решить задачу расширения сырьевой базы для производства резистивных элементов со следующим диапазоном потребительских

свойств: высокой температурой эксплуатации при низком напряжении и механической прочностью.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационной работы является комплексный анализ электропроводящих композиционных материалов на основе матриц различного состава и переходных форм углерода. При изучении вещественного, структурного и фазового состава используемых материалов, а также получаемых токопроводящих композитов на их основе использовали следующие современные методы анализа: рентгенофазовый, термический, спектральные (ИК-спектроскопия, ЭПР), оптическая и сканирующая микроскопия. Электрофизические свойства анализировали с помощью электрических и кондуктометрических исследований. При разработке составов смесей использовали метод математического планирования эксперимента со статистической обработкой результатов. Особая роль уделена моделированию процессов электрической проводимости и агрегации дисперсий переходных форм углерода с представлением функциональных моделей, адекватно отражающих электрические свойства твердофазных гетерогенных систем.

Основные положения, выносимые на защиту:

- принципы управления процессами структурообразования токопроводящих композиционных материалов как систем «матрица в матрице» на основе различных видов конструкционных и электропроводящих матриц при использовании переходных форм углерода на всех технологических этапах производства;
- функциональные модели электрической проводимости различных гетерогенных сред – феноменологическая, топологическая, позволяющие осуществлять получение композитов с заранее заданными свойствами;
- концентрационные пределы порога электрической проводимости для токопроводящей фазы в матрицах гидратационного твердения и сухого прессования, при которых происходит агрегация частиц переходных форм углерода;
- методика исследования гидратации портландцемента с помощью спиновой метки – 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксиперидин-1-оксила;
- обоснование гипотезы о радикальном маршруте гидратации цемента в процессе получения электропроводящих бетонов, обеспечивающем повышение его активности;
- закономерности изменения электрических, реологических и электроповерхностных свойств при агрегации частиц дисперсной фазы;
- составы и технологии получения композиционных материалов на основе различных конструкционных и электропроводящих матриц при использовании переходных форм углерода.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач, основанным на применении современных методов исследований, оборудования и статистической обработкой экспериментальных данных. Достоверность теоретических положений подтверждена сравнением их с результатами экспериментальных исследований и апробирована в промышленных условиях.

Апробация результатов работы. Результаты работы представлены на Международных конференциях в Москве (2008, 2009, 2013), Харькове (2007, 2012), Саратове (2008, 2010), Пскове (2009), Орле (2009), Пензе (2010), Волгограде (2012), Курске (2012), Белгороде (2001, 2003, 2006, 2007, 2008, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018).

Внедрение результатов исследований. Опытно-промышленная апробация технологии получения пленочных токопроводящих покрытий осуществлялась в производственных условиях ООО «Селтом» (г. Белгород). Установка «Проточный водонагреватель на основе дисперсий графита и мела» принята для использования на предприятии ООО ИСК «Прометей» (г. Калуга). Составы композиционного электропроводного слоя и конструкция низкоомных нагревательных элементов успешно прошли испытания в ОАО «Электромашина» (г. Белгород) для создания на их основе нагревательных систем лучисто-панельного отопления для жилых, промышленных и сельскохозяйственных помещений

Апробация технологии получения токопроводящих композитов с использованием углеродных материалов в промышленных условиях осуществлялась на предприятии ООО «Карбон Плюс» г. Белгород. Для внедрения результатов научно-исследовательской работы апробацию составов проводили при получении электрообогреваемых полов, разработаны нормативные документы: технические условия ТУ 5745-001-38944198-2015 «Сухие строительные смеси (ССС) для нагревательных электрических систем», Технологический регламент ТРн 38944198.001-2015 на производство строительно-монтажных работ при установке системы «теплый пол» с применением СССР на основе углеродсодержащих дисперсий.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований и промышленного внедрения используются в учебном процессе при подготовке: бакалавров и магистров по направлениям «Химическая технология», «Материаловедение и технологии материалов», «Наноматериалы», «Техносферная безопасность», «Строительство»; аспирантов по направлению «Химическая технология», «Техника и технологии строительства».

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 97 научных публикациях, в том числе: 26 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК; 5 статей в изданиях, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science. Получено 7 патентов на изобретения.

Личный вклад автора заключается в обосновании цели и формулировке задач диссертационной работы, научно-методическом обеспечении и проведении основных исследований, непосредственном участии в проведении теоретических и экспериментальных исследований, анализе, моделировании и обобщении результатов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа включает введение, семь глав, заключение, список литературы и приложения. Работа изложена на 368 страницах машинописного текста, включающего 65 таблиц, 105 рисунков, список литературы из 337 наименований, 10 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (*Состояние вопроса*) представлены структура, технология получения, виды и области применения электропроводящих композиционных материалов, проведен научный анализ проблем в области моделирования электропроводности и изучения процесса переноса заряда в гетерогенных системах.

Показано, что среди перспективных направлений по проблеме технологии резистивных композитов ведущее место занимают технологии получения композиционных токопроводящих материалов различного назначения и регулирования их физико-химических свойств на молекулярном уровне.

На основании проведенного анализа обозначены проблемы (рисунок 1), возникающие при проектировании электропроводящих композитов: отсутствие методики расчета количества токопроводящего компонента с учетом его агрегации; отсутствие принципов управления реотехнологическими характеристиками электропроводящих суспензий, паст и прессованных масс; снижение прочности конструкционной матрицы при введении токопроводящих компонентов. Их решение позволит повысить эффективность технологий производства токопроводящих композиционных материалов на основе различных конструкционных матриц и переходных форм углерода с заранее заданными свойствами. Это явилось **научной гипотезой** данной работы.

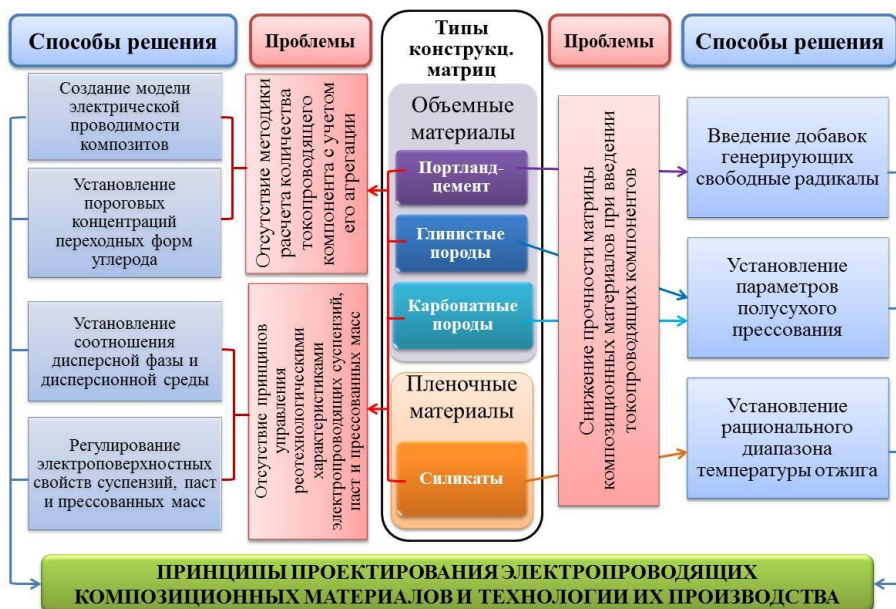


Рисунок 1 – Проблемы и способы повышения эффективности технологии производства токопроводящих композиционных материалов на основе различных конструкционных матриц и переходных форм углерода

Во второй главе (*Характеристика применяемых материалов и методы исследования*) содержится описание характеристик объектов исследования и методической части работы, позволяющие осуществить проектирование рациональных составов и технологий, а также изучить свойства функциональных токопроводящих композитов на основе переходных форм углерода.

При апробации теоретических изысканий и подтверждения правомерности ряда выдвинутых научных положений для широкого спектра технологий производства токопроводящих материалов и конструкций, в качестве матрицы – основы разрабатываемых композитов, были использованы материалы, выполняющие конструкционные функции и принципиально отличающиеся по химическому, минеральному составу, свойствам, функциональному назначению в своем исходном качестве: гидратационные вяжущие (портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н); глинистые (монтмориллонит-гидрослюдистые и каолинит-гидрослюдистые) и карбонатные (мел) породы, жидкие стекла (метасиликат натрия).

Функциональными компонентами электропроводящих композиционных материалов являлись переходные формы углерода sp^2 -гибридизации – различные марки графита; sp^2 , sp^3 -гибридизации: дисперсии ископаемых углей и антрацитов, технический углерод (сажу) и углеродные наноматериалы (нанотрубки), которые, согласно разработанным функциональным моделям электрической проводимости, также выступают в роли матрицы, но выполняющей резистивные функции.

Таким образом, электропроводящие композиционные материалы представляют собой систему «матрица в матрице», где первая – это токопроводящий компонент, или матрица II уровня, а вторая – конструкционная матрица того или иного состава, или матрица I уровня.

В третьей главе (*Моделирование процессов электрической проводимости и агрегации дисперсий переходных форм углерода*) представлены результаты создания функциональных моделей электрической проводимости переходных форм углерода в твердой фазе цементного камня и модельных системах с твердой дисперсионной средой, необходимых для проектирования токопроводящих систем стабильных в эксплуатации.

В результате анализа существующих представлений о природе электрической проводимости в композитах на основе матриц различного состава и переходных форм углерода установлено, что существующие модели не всегда позволяют получить адекватную математическую модель, позволяющую прогнозировать физико-химические, электрические свойства композитов.

Одним из важных свойств композиционных электропроводящих систем при условии $\sigma_2 \gg \sigma_1$ (σ_1 , σ_2 – удельная электрическая проводимость конструкционной матрицы электропроводящей фазы, См/м) при условии плотной упаковки сферических частиц переходной формы углерода является наличие пороговой концентрации $S_{мин}$, превышение которой приводит к сильному возрастанию электрической проводимости вследствие образования сплошных цепочных структур – линий тока:

$$C_{\text{мин.}} = \frac{d_1}{6d_{12}}; \quad C_{\text{мин.}} = \frac{\pi d_1}{3(2 - \pi/3)d_2 + \pi d_1/3}.$$

Здесь $C_{\text{мин}}$ – массовая доля токопроводящей фазы, соответствующая концентрационному порогу протекания электрического тока; d_1 , d_2 , d_{12} – соответственно плотность переходной формы углерода, конструкционной матрицы, композита, кг/м^3 .

В соответствии с моделью плотной упаковки электропроводящих сферических частиц в композите для системы переходная форма углерода – цементный камень массовая доля образования сплошных цепочных структур может находиться в интервале 0,3–0,6. На практике наблюдали существенное увеличение проводимости гетерогенной системы при массовых долях графита, антрацита равных 0,15 и 0,28 соответственно, что свидетельствует о некорректности применения данных моделей, поскольку они не учитывают агрегацию частиц электропроводящей фазы.

Для осуществления проектирования составов токопроводящих композитов разработаны две функциональные модели электрической проводимости – топологическая и феноменологическая, которые учитывают необходимую агрегацию частиц в токопроводящей матрице.

В соответствии с феноменологической моделью, если число частиц N , участвующих в образовании агрегатов достаточно велико ($N \gg 10^6$), для математического представления процесса применим закон действующих масс. При небольших степенях агрегации число агрегатов, проводящих электрический ток, пропорционально концентрации частиц N в степени ν , где ν – число частиц, участвующих в образовании агрегата, проводящего электрический ток. Принимая, что электрическая проводимость единичной цепи агрегата равна σ_0 , получим уравнение для электрической проводимости гетерогенной системы в зависимости от концентрации фазы, проводящей электрический ток: $\sigma = \sigma_0 K C^\nu$. На начальных стадиях агрегации зависимость логарифма электрической проводимости от концентрации частиц должна быть линейной. Так, для системы «графит – цементный камень» параметры интерполяции, найденные по методу наименьших квадратов: $\ln(K\sigma_0) = 7,239$; $\nu = 8,19$; коэффициент корреляции равен 0,998.

На основе проведенных исследований по моделированию электрической проводимости композитов сделан вывод, что электрические свойства гетерогенных систем зависят от ряда параметров, наиболее важными из которых являются степень агрегации электропроводящих частиц и электрическая проводимость единичного агрегата.

Топологическая модель, создана на основе анализа электрической проводимости идеальной гетерогенной системы в виде куба, в котором расположены токопроводящие элементы кубической формы. Основные положения топологической модели заключаются в следующем.

1. Электрическая проводимость осуществляется структурными элементами модели кубической формы.
2. Дисперсная фаза, агрегаты, проводящие электрический ток, распределены равномерно по всему объему.

3. Электрический ток движется внутри куба по линиям тока, которые расположены в соответствии со структурными элементами электрической проводимости.

Формулы для расчета электрической проводимости гетерогенной системы, в том числе, с учетом агрегации частиц, имеют вид:

$$\sigma = \sigma_2 \left[\frac{\sigma_1 (\alpha c)^{2/3}}{\sigma_1 + (\sigma_1 - \sigma_2) \sqrt[3]{\alpha c}} - (\alpha c)^{2/3} + 1 \right],$$

$$\sigma = \sigma_2 \left[\frac{\sigma_1 \cdot (\alpha C / \lambda)^{2/3}}{\sigma_1 + \lambda \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \cdot (\alpha C)^{1/3}} - (\alpha C / \lambda)^{2/3} + 1 \right].$$

В соответствии с моделью, независимо от степени дисперсности при одинаковом содержании дисперсной фазы, проводящей электрический ток, гетерогенные системы являются топологическими инвариантами относительно электрической проводимости системы. Частицы, имеющие вытянутую форму вдоль линий тока, способствуют сильному увеличению электрической проводимости гетерогенной системы вблизи концентраций дисперсной фазы, равных $1/\lambda^2 \alpha$, где λ – отношение длины частицы к ее поперечному размеру (длина ребра куба, диаметр цилиндра и т.д.).

Разработанная топологическая модель апробирована на конструкционных матрицах – портландцементе, карбонатах щелочноземельных металлов; переходных формах углерода – антрацитах, графитах.

При низких концентрациях дисперсной фазы ($C_{\text{масс}} < 0,1$; $\alpha = 1$), отсутствии агрегации частиц, выполнении условия $\sigma_1 \gg \sigma_2$ зависимость электрической проводимости от массовой доли токопроводящего компонента не зависит от удельной электрической проводимости переходной формы углерода. Для систем «графит – цементный камень», «антрацит – цементный камень» указанные условия соблюдаются. При концентрациях дисперсной фазы графита меньше 0,15 (масс.) агрегация частиц в цементном камне незначительна, зависимость логарифма удельной электрической проводимости гетерогенной системы от логарифма величины, равной $[1 + C/(1 - C^{1/3})]$, интерполируются линейной зависимостью с коэффициентом корреляции 0,97–0,99. Несмотря на существенное отличие удельной электрической проводимости графита от антрацита линейные зависимости анаморфоз практически совпадают, что позволяет высказать предположение об адекватности рассматриваемой топологической модели для грубодисперсных систем.

Анализ электрической проводимости цементного камня с дисперсиями графитов, антрацитов фракций: 500–250; 250–160; 160–50; <50 мкм (рисунок 2), показал следующее. Для исследованных систем при размерах частиц графита, антрацита, равных 500–50 мкм удельная электрическая проводимость зависит только от массового содержания частиц угля и не зависит от их дисперсности.

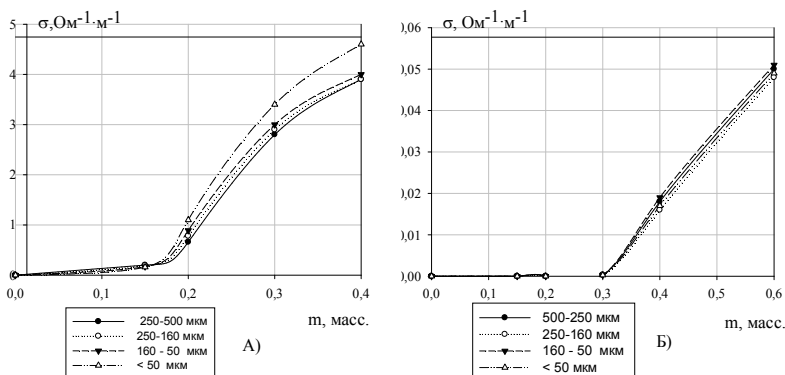


Рисунок 2 – Зависимость удельной электрической проводимости от массовой доли переходных форм углерода (графит – А, антрацит – Б) в цементном камне при различной дисперсности электропроводящей фазы

Для графитов топологическая инвариантность электрической проводимости относительно дисперсности нарушается при дисперсности частиц меньше 50 мкм. Вероятно, необходимо учитывать электрические свойства поверхности графитов, в частности, возможность инжекции носителей электрического тока в объем дисперсионной среды.

В отличие от графитов для антрацитов в цементном камне наблюдается удовлетворительное соответствие топологической модели экспериментальным зависимостям для всех исследованных дисперсий (рисунок 2 Б, таблица 1).

Таблица 1 – Параметры линейных анаморфоз электрической проводимости дисперсий углей (антрацит) в цементном камне ($lg\sigma = lg\sigma_0 + blg[1+C/(1-C^{1/3})]$)

Пласт, символ угля	Параметры линейных анаморфоз		
	$lg\sigma_0$	b	Коэффициент корреляции, r
Кашеевский, h_7	-6,93	0,89	0,86
Ремовский, h_3	-7,02	0,93	0,91
Фоминский, h_8	-6,99	0,97	0,83
Стекланный, h_{10}	-6,87	0,98	0,89
Гольдштейновский, h_6	-6,99	0,99	0,94

В модельных системах с твердой дисперсионной средой из карбонатов щелочноземельных металлов ($BaCO_3$, $ZrCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$) также получены линейные зависимости логарифма удельной электрической проводимости дисперсий графита от логарифма величины, равной $[1+C/(1-C^{1/3})]$.

Таким образом, установлено, что агрегация частиц токопроводящей фазы приводит к увеличению электрической проводимости при концентрациях токопроводящего компонента меньших, чем при плотной упаковке частиц в композите вследствие образования цепочечных структур с высокой электрической проводимостью, что свидетельствует о достоверности разработанных функциональных моделей.

В главе 4 (*Агрегация и электрическая проводимость дисперсий переходных форм углерода в различных конструкционных матрицах*) представлены результаты исследований и установленные закономерности электрической проводимости единичного агрегата в системах с твердой дисперсионной средой от агрегации электропроводящих частиц; установлены концентрационные пределы порога электрической проводимости для токопроводящей фазы в матрицах гидратационного твердения и сухого прессования для объемных композитов, а также в суспензиях для получения покрытий.

На начальном этапе определяли концентрационные пороги протекания электрического тока в покрытиях на основе метасиликата натрия, а так же влияния на их пределы воды. При ее полном удалении (прокаливание образцов при температуре 250 °С, 4 часа) происходит изменение структуры композита, удельная электрическая проводимость снижается (рисунок 3). Предположение об изменении структуры композита при удалении воды подтверждается результатами математического моделирования. Таким образом, при удалении воды происходит снижение удельной электрической проводимости единичного агрегата, однако степень агрегации частиц увеличивается. Подобные закономерности получены для всех исследованных графитов (таблица 2).

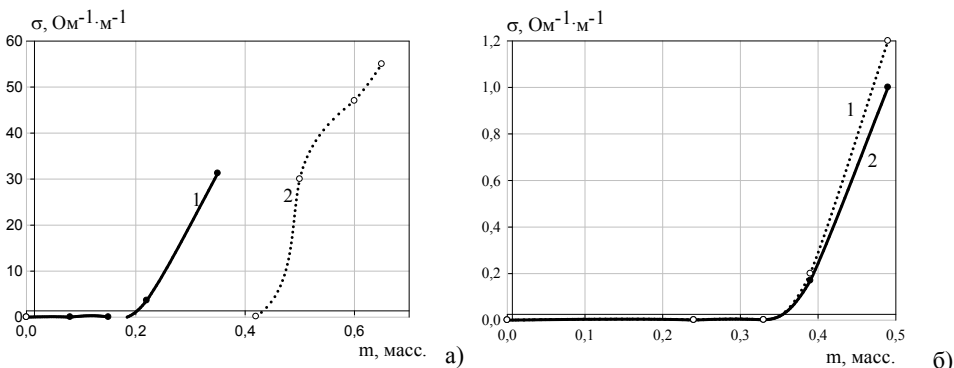


Рисунок 3 – Зависимость удельной электрической проводимости композитов метасиликата натрия от массовой доли электропроводящего компонента:

а) графита марки ГТ-1 (1 – $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 – $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$);

б) антрацита (1 – пласт Ремовский, 2 – Фоминский; $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Таблица 2 – Интерполяционные параметры дисперсий графитов в покрытиях метасиликата натрия ($\ln\sigma = \ln K\sigma_0 + v \ln m$)

Графит	Параметры интерполяции			
	$1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	
	$\ln K\sigma_0$	v	$\ln K\sigma_0$	v
ГСМ-2	12,64	8,09	7,28	12,13
ГТ-1	12,28	8,26	8,09	11,78
ГЛ-1	12,73	7,84	8,49	11,92
ГЛС-1	12,51	7,97	10,12	11,58

Для антрацитов установлены закономерности изменения удельной электрической проводимости от массовой доли токопроводящего компонента только в матрице $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в связи со структурными изменениями антрацитов при нагревании. Параметры интерполяции практически для всех исследованных антрацитов в пределах погрешности опытов (10–15 %) равны: $\ln K\sigma_0=8,1$; $\nu=11,6$, коэффициент корреляции равен 0,93–0,95. По сравнению с графитами, несмотря на более высокий концентрационный порог протекания электрического тока, равный 0,35 масс., степень агрегации частиц антрацита выше и число частиц в агрегате достигает 11–12.

Можно предположить, что на агрегацию частиц влияют поверхностные свойства углей в растворе метасиликата натрия. Высокая вязкость раствора, наличие прослойки воды препятствуют сближению частиц и, как следствие, концентрационный порог протекания электрического тока увеличивается. В рамках разработанной феноменологической модели количество частиц графита, антрацита участвующих в образовании агрегата в матрице $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, как правило, меньше, чем в других системах, в частности, в цементном камне.

Для изучения влияния сегнетоэлектриков на удельную электрическую проводимость единичного агрегата использовали титанат бария с температурой фазового перехода 120°C . При его наличии происходит увеличение удельной электрической проводимости композита и снижение концентрационного порога протекания электрического тока (рисунок 4). Количество частиц в агрегате существенно не меняется и остается на уровне 10–12.

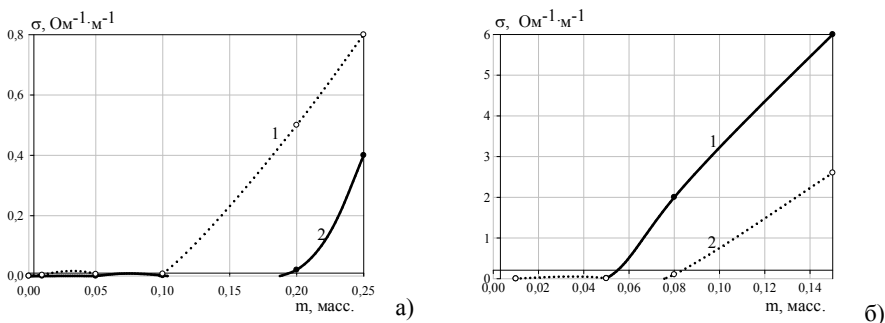


Рисунок 4 – Зависимость удельной электрической проводимости дисперсий углеродного компонента в матрице $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ с добавками титаната бария BaTiO_3 от массовой доли 0,2 (1) и 0,66 (2): а) графита марки ГТ-1; б) антрацита (пласт Ремовский)

Для композитов с брутто-формулой метасиликата натрия $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и углеродным компонентом наблюдается линейная зависимость в координатах «логарифм электрической проводимости – обратная температура ($1/T$)» в области температур 298–313 К.

Составы на основе графита и метасиликата натрия прокаливали при температуре 573 К в течение 4 часов с целью удаления остаточной влаги. Для композитов с брутто-формулой метасиликата натрия $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и графитом линейная зависимость с коэффициентом корреляции 0,99–0,98 наблюдается в области темпе-

ратур 298–453 К. По тангенсу угла наклона полученных зависимостей рассчитывали эффективную энергию активации электрической проводимости (рисунок 5, а).

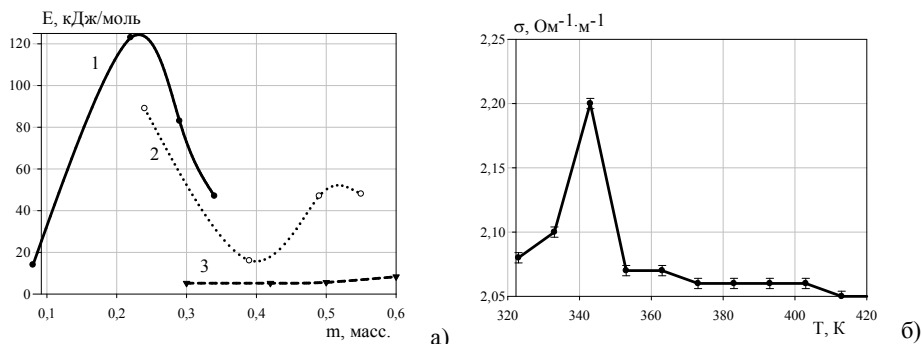


Рисунок 5 – Зависимость эффективной энергии активации проводимости от массовой доли переходной формы углерода – а: 1, 2 – графит, антрацит в матрице $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3 – графит в матрице $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$; б) зависимость удельной электрической проводимости дисперсий графита (0,08 масс.) в матрице $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и титаната бария (0,66 масс.)

Для улучшения технологических характеристик покрытий применялась добавка титаната бария, которая изменяет вид кривой «удельная электрическая проводимость – температура». До температуры 343 К (рисунок 5, б) происходит возрастание удельной электрической проводимости. Некоторое снижение удельной электрической проводимости композита наблюдается в интервале температур более низких, чем фазовый переход второго рода, характерный для титаната бария. Вероятно, в области температур 350–400 К происходит снижение диэлектрической проницаемости композита и единичного агрегата, поэтому электрическая проводимость композита несколько снижается.

Общая закономерность для всех исследованных систем заключается в том, что энергия активации электрической проводимости для композитов с матрицей $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с матрицей $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ имеет более высокое значение, равное 14–120 кДж/моль, что обусловлено увеличением числа контактов по линии электрического тока. В области массовых долей токопроводящей фазы 0,22–0,35 происходит образование сплошной сетки из токопроводящих частиц и энергия активации проводимости снижается с 123 до 47 кДж/моль.

Требуемая агрегация и электрическая проводимость дисперсий переходных форм углерода также была рассчитана для токопроводящих композитов на основе цементной матрицы. В цементном камне для антрацитов характерна более высокая степень агрегации чем для графитов. Среднее количество частиц в агрегате составляет 10–14 (таблица 3).

Агрегация частиц графитов и антрацитов зависит от наличия в системе поверхностно-активных (ПАВ) и высокомолекулярных (ВМС) веществ (таблица 4). Избирательная адсорбция ПАВ на поверхности графита и формирование достаточно плотных сольватных оболочек способствует разрушению агрегатов, про-

водящих электрический ток, и изменению характера электропроводности. Для антрацитов добавка цетилпиридинийхлорида (ЦПХ) способствует увеличению степени агрегации частиц. Указанная закономерность может быть объяснена тем, что вследствие мозаичной структуры угля адсорбция ЦПХ вначале происходит на полярных участках поверхности в соответствии с правилом уравнивания полярностей. Как следствие, происходит увеличение гидрофобных свойств угля, рост степени агрегации частиц.

Таблица 3 – Основные характеристики углей и параметры агрегации их частиц в цементном камне

Пласт, символ угля	Технический и элементный анализы, параметры агрегации углей						
	A ^c , %	C ^r , %	S ^c , %	N + O ^r , %	H, %	R ^o	v / [ln(Kσ ₀)]
Гольдштейновский, h ₆	3,6	94	0,6	2,1	1,8	4,6	9,8 / 7,7
Ремовский, h ₃	2,8	93	0,3	1,9	2,1	3,4	13,6 / 8,2
Фоминский, h ₈	3,3	93	0,18	1,4	1,4	3,8	11,7 / 8,8
Стекланный, h ₁₀	2,1	94	0,42	1,8	1,6	4,6	12,4 / 8,5
Кашеевский, h ₇	3,8	94	0,35	1,1	1,3	3,4	12,8 / 8,6

Таблица 4 – Агрегация нанотрубок, сажи и графита в цементном камне

Гетерогенная система	lg(Kσ ₀)	Параметр агрегации, v	Коэффициент корреляции, r
Цементный камень – нанотрубки	0,44	2,40	0,99
Цементный камень – сажа	1,31	4,25	0,98
Цементный камень – графит	7,24	8,19	0,99
Цементный камень – графит – ЦПХ (0,1 %)	2,553	3,102	0,979
Цементный камень – графит – ПВА (0,4 %)	7,902	5,47	0,943
Цементный камень – антрацит – ЦПХ (0,1 %)	13,58	19,44	0,98
Цементный камень – антрацит ПВА (0,4 %)	0,759	11,84	0,96

Поливинилацетат (ПВА) способствует снижению количества частиц антрацита в агрегате и константы равновесия. Вероятно, происходит усиление роли структурно-механического фактора, препятствующего слипанию частиц. Для графита происходит снижение количества частиц в агрегате при увеличении его концентрации в цементном камне. Таким образом, наличие поверхностно-активных и высокомолекулярных веществ в целом снижает степень агрегации частиц, что приводит к увеличению удельной электрической проводимости цементного камня.

Параметры феноменологической модели электропроводности композиционных матриц так же определяли с использованием наноразмерных электропроводящих материалов – углеродных нанотрубок (УНТ) (таблица 4).

При пороговой концентрации электрической проводимости дисперсий графита, равной 0,15, в системах с УНТ электрическая проводимость меньше, но превышает данный показатель по сравнению с сажой (рисунок 6). Композиты с углеродными нанотрубками обладают другими, по сравнению с графитами, электрическими свойствами, что обусловлено их размерами и формой частиц.

Вероятно, малые размеры УНТ влияют на первичную агрегацию, а удлиненная форма влияет на концентрацию частиц, при которой происходит существенное увеличение удельной электрической проводимости.

Результаты исследования электропроводности и агрегации частиц УНТ в цементном камне позволяют высказать предположение, что частицы нанотрубок сильно агрегированы в водной фазе до формирования композита. Величина агрегатов находится в пределах 1000–2000 нм. Наблюдается два максимума распределения агрегатов по размерам с максимумами 0,2 мкм и 2–5 мкм.

Исследования структуры цементного камня, выполненные методом микроскопии, также подтверждают наличие агрегатов в гетерогенной системе. На микрофотографиях наблюдаются трехмерные микросферы, образованные множеством нанотрубок, и цепочечные структуры из агрегатов углеродных нанотрубок (рисунок 7). При содержании углеродных нанотрубок порядка 0,40 (масс.) образуется трехмерная объемная сетка из глобулярных агрегатов и дальнейшее увеличение их концентрации незначительно влияет на электрические характеристики системы «цементный камень – УНТ». Таким образом, композиты из углеродных нанотрубок обладают аномальными по сравнению с графитами, электрическими зависимостями, что обусловлено размерами и формой частиц: малые размеры влияют на первичную агрегацию, а удлиненная форма влияет на «порог» агрегации – на концентрацию частиц, при которой происходит существенное увеличение удельной электрической проводимости (вторичная агрегация). Следует обратить внимание на то, что небольшие концентрации УНТ приводят к потере прочностных характеристик токопроводящих силикатных композиционных материалов (рисунок 7 б).

Высокое аспектное число, большой модуль Юнга делают их без дополнительной модификации несовместимыми при использовании в качестве армирующих компонентов в цементных композиционных материалах. Слабая связь между углеродными частицами и композиционной матрицей приводит к «выталкиванию» УНТ из композита.

Для анализа влияния минерального состава глинистых пород на свойства токопроводящих композиционных материалов в работе были использованы глины различного типа: монтмориллонит-гидрофлюидные и каолинит-гидрофлюидные. Установлено, что удельная электрическая проводимость композитов из глин и

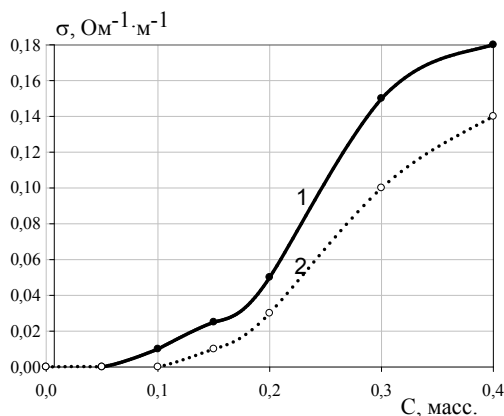


Рисунок 6 – Зависимость удельной электрической проводимости систем «УНТ – цементный камень» (1), «сажа – цементный камень» (2) от содержания токопроводящего компонента

дисперсий графитов не зависит от состава алюмосиликатной матрицы при формировании образцов, не содержащих влаги (рисунок 8, а). Добавление воды в количестве 5 % существенно меняет не только вид зависимости «электрическая проводимость – массовая доля токопроводящей фазы», но и значение концентрационного порога прохождения электрического тока. Наличие воды способствует увеличению концентрационного порога прохождения электрического тока с 0,05 до 0,16 (масс.) (таблица 5).

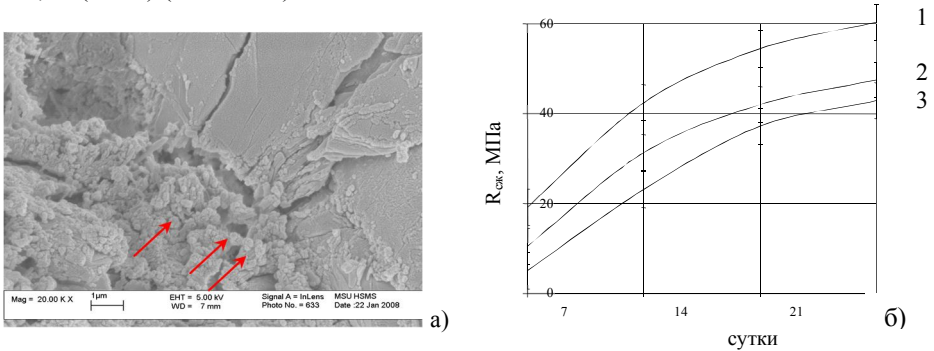


Рисунок 7 – Микроструктура агрегатов углеродных нанотрубок 0,005 масс. (а), и прочностные характеристики (б) цементных систем: 1 – без добавок; 2, 3 – с добавлением графита, УНТ, 0,005 (масс.) соответственно

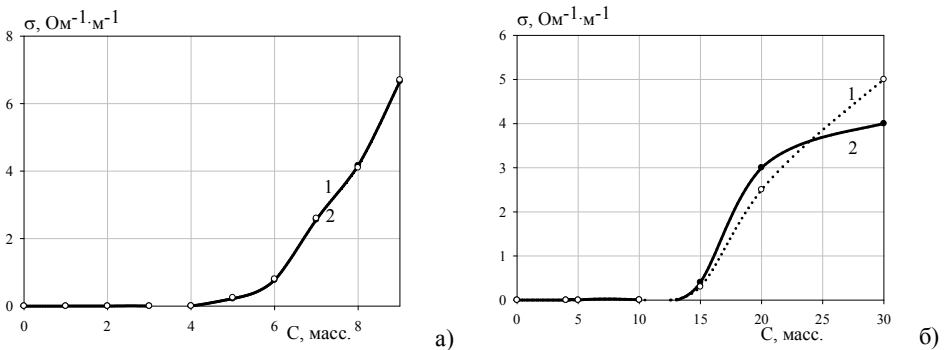


Рисунок 8 – Зависимость удельной электрической проводимости дисперсий графита в глинах (1 – Бессоновка, 2 – Поляна) в зависимости от массового содержания дисперсной фазы и среды: а – сухая, б – влажная (5 % воды)

Важным технологическим этапом процесса формирования композитов является получение суспензий, паст или растворов, в которых происходит первичная агрегация частиц переходных форм углерода. Поэтому проводили исследования агрегации частиц в водных и неводных суспензиях, проводящих электрический ток. Расчетные значения толщины прослоек жидкости между частицами в агрегате указывают на агрегацию частиц графита в результате взаимодействия слабосольватированных участков поверхности.

Таблица 5 – Параметры агрегации графитов и антрацитов в глинах различных месторождений

Переходная форма углерода	Поляна		Бессоновка	
	Вид формирования		Вид формирования	
	Сухой	5 % воды	Сухой	5 % воды
	$v/[lg(K\sigma_0)]$	$v/[lg(K\sigma_0)]$	$v/[lg(K\sigma_0)]$	$v/[lg(K\sigma_0)]$
ГСМ-2	9,50/11,2	4,35/3,29	9,50/11,2	4,50/3,38
ГТ-1	9,10/10,3	4,14/3,23	9,50/11,4	4,46/3,21
ГЛ-1	8,47/9,34	3,45/3,11	8,43/9,23	3,51/3,16
ГЛС-1	8,51/9,25	3,39/3,17	9,50/11,2	3,34/3,14
Гольдштейновский, h_6	1,97/–0,93	1,88/–0,95	1,93/–0,96	1,78/–0,91
Ремовский, h_3	1,99/–0,93	1,85/–0,95	2,00/–0,93	1,87/–0,84
Фоминский, h_8	2,01/–0,93	1,87/–0,95	2,10/–0,91	1,90/–0,94
Стекланный, h_{10}	2,03/–0,93	1,83/–0,95	2,20/–0,93	2,00/–0,93
Кашеевский, h_7	2,05/–0,93	1,82/–0,95	1,99/–0,97	1,91/–0,87

Для антрацитов параметры агрегации находятся в пределах 2,2–1,78, произведение «константы равновесия агрегации на удельную электрическую проводимость» равно (–0,95)–(–0,84). Добавление в формовочные образцы воды существенно не меняет параметры агрегации, что указывает на специфическое взаимодействие глин с частицами антрацитов. Вероятно, энергия взаимодействия углей с частицами глины достаточно велика, дисперсная фаза, проводящая электрический ток, равномерно распределена в объеме образцов. Концентрационный порог протекания электрического тока для частиц антрацитов в глинах составляет 0,20–0,25 (масс.) и практически не зависит от количества влаги при формировании образцов (0,05–0,10 масс.).

Таким образом, установлены концентрационные пределы порога электрической проводимости для токопроводящей фазы в матрицах гидратационного твердения и сухого прессования, при которых происходит агрегация частиц переходных форм углерода и установление баланса сил при взаимодействии между компонентами гетерогенной среды (таблица 6).

Таблица 6 – Интерполяционные параметры дисперсий графитов и антрацитов в различных композиционных матрицах

Переходная форма углерода	Композиционные матрицы, параметры интерполяции							
	Метасиликат натрия		Портландцемент		Глины		Карбонаты	
	$\ln K\sigma_0$	v	$\ln K\sigma_0$	v	$\ln K\sigma_0$	v	$\ln K\sigma_0$	v
Графит	13	8	7,2	8,2	10,3	9,5	9,3	14
Антрацит	8,1	12	8,2	13,6	–0,93	2	6,1	3,6

Обоснованием полученных значений является форма sp -гибридизации атомов различных переходных форм углерода и обусловленное ею специфическое (концентрационный порог проводимости) взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды композита. Более высокие концентрации пороговой электрической проводимости характерны для переходных форм углерода (в которых сочетаются атомы с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией – ископаемые угли), более низкие –

для переходных форм углерода (графиты и нанотрубки с sp^2 -гибридизацией). Так же установлено, что на агрегацию частиц влияет не только строение поверхности, но и свойства дисперсионной среды.

В пятой главе (*Принципы управления реотехнологическими и электрическими характеристиками электропроводящих суспензий, паст и прессованных масс*) представлены результаты исследования влияния электрической проводимости дисперсий антрацита и графита в электролитах, реотехнологических и электрокинетических параметров на процессы структурообразования в гетерогенных системах.

Проведена оценка удельной электрической проводимости суспензий антрацита и графита в растворах хлорида калия и предложена модель, в которой выполнен расчет компоненты электрической проводимости вследствие электрофоретического движения частиц графита и переноса заряда в гетерогенной системе. Показано линейное увеличение электрической проводимости суспензии от концентрации дисперсной фазы (0,001–0,15 масс.) в растворах хлорида калия с концентрацией электролита 0,0005–0,01 М.

Установлено, что вклад электрофоретической составляющей компоненты переноса заряда в общий ток существенно выше, чем поверхностная проводимость гетерогенной системы. Оценка поверхностной проводимости по уравнению Бикермана и по обобщенной формуле с учетом подвижности ионов в плотной части ДЭС составила $(6-7) \cdot 10^{-10}$ См/м.

Анализ реологических параметров антрацитовых и графитовых суспензий, показал, что они являются типичными, как и цементные растворы, вязкопластичными суспензиями с достаточно высокими значениями предельного напряжения сдвига и зависимостью эффективной вязкости от скорости деформации.

В электропроводящем цементном тесте следует выделить два типа структур: коагуляционную – из частиц угля, и коагуляционно-кристаллизационную структуру твердеющего цемента. Реологические кривые течения суспензий «цемент – графит», «цемент – антрацит» (соотношение жидкой и твердой фаз 0,3–0,6), а также с добавками ПАВ интерполировали методом наименьших квадратов математической моделью Гершеля-Балкли (таблица 7).

Анализ полученных результатов показал, что напряжение сдвига, соответствующее началу разрушения структурированной суспензии, зависит от концентрации углеродного вещества и проходит через минимум при концентрации дисперсной фазы 0,05 (масс.) и достигает величин равных 1,51; 1,64 (графит, антрацит соответственно).

Существенное увеличение напряжения сдвига наблюдается в области концентраций дисперсных фаз, равных, масс.: 0,10–0,15; 0,15–0,20 (графит, антрацит соответственно). Указанные концентрации дисперсной фазы соответствуют значениям концентрационного порога протекания электрического тока графитов и антрацитов. Образование трехмерной структуры, проводящей электрический ток, подтверждается данными по измерению удельной электрической проводимости цементно-графитовых суспензий и бетонов на их основе с различной массовой долей графита.

Для изучения электрокинетических свойств композитов на основе дисперсий переходных форм углерода и цемента в работе определяли электрокинетический потенциал частиц методом электроосмоса.

Таблица 7 – Параметры модели Гершеля-Балкли для углеграфитовых дисперсий

Концентрация токопроводящей фазы, (масс.)	$\tau_{НВ}$	$k_{НВ}$	n	r_k
«Цемент – графит» (ГСМ-2) / «цемент – графит – ЦПХ» (0,002 масс.)				
0	0,990 / 0,085	0,837 / 0,137	0,582 / 0,982	0,95 / 0,92
0,05	0,174 / 0,174	2,06 / 0,142	0,392 / 0,992	0,98 / 0,94
0,1	0,176 / 0,176	1,45 / 0,145	0,482 / 0,973	0,97 / 0,97
0,15	0,810 / 0,810	1,26 / 0,214	0,532 / 0,871	0,99 / 0,91
0,2	1,510 / 1,510	1,20 / 0,208	0,696 / 0,896	0,99 / 0,93
«Цемент – антрацит» / «цемент – антрацит – ЦПХ» (0,002 масс.)				
0	0,990 / 0,085	0,837 / 0,087	0,582 / 0,982	0,95 / 0,92
0,05	0,161 / 0,061	2,24 / 0,074	0,387 / 1,07	0,97 / 0,96
0,1	0,162 / 0,120	1,55 / 0,055	0,522 / 0,932	0,95 / 0,95
0,15	1,28 / 0,880	1,29 / 0,059	0,611 / 0,911	0,96 / 0,96
0,2	1,64 / 1,732	1,30 / 0,061	0,796 / 0,996	0,93 / 0,94

При увеличении массовой доли графита величина ζ -потенциала незначительно снижается до +0,006 В. При прохождении 0,01 н. раствора КСl через композиционную мембрану наблюдается увеличение ζ -потенциала с максимумом в области массовых долей графита 0,15, соответствующих концентрационному порогу протекания электрического тока.

Подобным образом проводили измерения электрокинетического потенциала в мембранах из цемента и антрацита. В системе «антрацит – цемент» в области концентраций токопроводящей фазы 0,05–0,1 (масс.) наблюдается изменение знака заряда мембраны и направления движения электроосмотического потока (таблица 8). Таким образом, при концентрации токопроводящей фазы порядка 0,1 (масс.) в исследуемых системах формируется достаточно устойчивая структура из токопроводящих агрегатов. При введении в состав мембран электропроводящей добавки (графит марки ГСМ-2) наблюдается увеличение ζ -потенциала мембран с +4 до +8 мВ. Максимального значения величина ζ -потенциала достигает при массовых долях графита, равных 0,15.

Таблица 8 – Электрокинетический потенциал в мембранах «антрацит – цемент»

Пласт	ζ -потенциал (В) при концентрации дисперсной фазы, масс.				
	0	0,05	0,10	0,15	0,20
Гольдштейновский, h_6	+0,008	+0,003	-0,008	-0,018	-0,016
Ремовский, h_3	+0,008	+0,002	-0,003	-0,015	-0,015
Фоминский, h_8	+0,008	+0,004	-0,004	-0,019	-0,014
Стекланный, h_{10}	+0,008	+0,003	-0,005	-0,017	-0,016
Кашеевский, h_7	+0,008	+0,004	-0,008	-0,017	-0,017

В области концентрации токопроводящей фазы антрацитов 0,15 (масс.) формирование токопроводящих агрегатов завершается, дальнейшее увеличение кон-

центрации частиц антрацита в мембране меняет электрокинетический потенциал незначительно.

Анализируя закономерности изменения электрокинетического потенциала антрацитов в зависимости от pH среды, сделали вывод, что ископаемые угли вследствие полифункционального состава поверхности проявляют многосторонние физико-химические свойства – поверхность угля в зависимости от степени метаморфизма и кислотности электролита может быть заряжена положительно или отрицательно.

В соответствии с теорией ДЛФО проведен расчет энергии взаимодействия между частицами графита в разбавленных растворах, насыщенных карбонатами щелочноземельных металлов (рисунок 9). В растворах карбоната бария энергия взаимодействия составила $2 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-5}$ Дж/м², что выше значений энергии взаимодействия в растворах карбоната стронция и кальция при величинах электрокинетического потенциала, равных 0,014; 0,010; 0,008 В ($1,5 \cdot 10^{-6} - 1,4 \cdot 10^{-5}$; $1,2 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-6}$ Дж/м², соответственно).

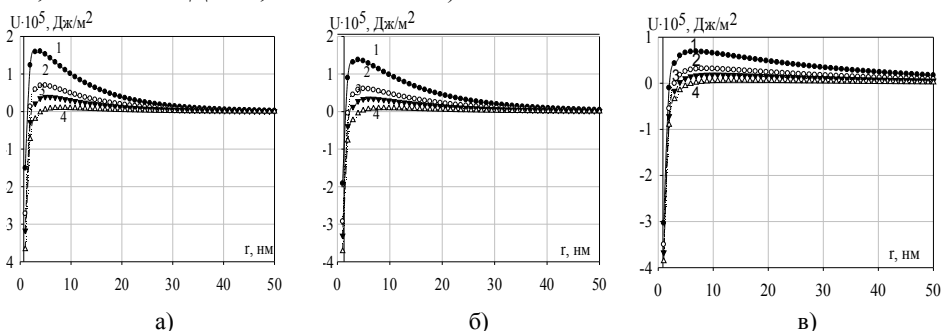


Рисунок 9 – Энергия взаимодействия между частицами графита в насыщенных водных растворах (298 К) карбоната бария (а), карбоната стронция (б), карбоната кальция (в) при различных значениях электрокинетического потенциала: 1–4 соответственно 0,014; 0,010; 0,008; 0,005 В

При величине электрокинетического потенциала равного 0,005 В, силы отталкивания между частицами графита снижаются. Отсутствие электростатического барьера способствует агрегации частиц, увеличивая электрическую проводимость дисперсий. Наличие структурных и электростатических сил отталкивания в присутствии воды препятствует агрегации частиц и увеличивает концентрационный порог протекания электрического тока.

Таким образом, выявлены закономерности изменения электрокинетических, электроповерхностных и реологических свойств дисперсий углеродных веществ в суспензиях и композиционных матрицах, позволяющие управлять процессами структурообразования при получении электропроводящих композитов различного назначения с заранее заданными свойствами.

В шестой главе (*Управление процессами структурообразования токопроводящих композиционных материалов*) рассмотрена роль спиновых эффектов в процессах структурообразования портландцемента и декарбонизации карбоната

кальция для получения электропроводящих композитов с заданными функциональными свойствами.

Основной проблемой введения углеродных компонентов в цементную матрицу при получении объемных токопроводящих композитов является снижение прочности в виду низкой адгезии продуктов гидратации к электропроводящим частицам. Одним из путей решения данной проблемы является повышение активности цемента. Для изучения возможности управления процессами структурообразования цементного камня на начальных сроках гидратации впервые было предложено использование радиоспектроскопического метода анализа с использованием спиновых меток иминоксила (2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксиперидин-1-оксила).

Спектр иминоксила состоит из трех линий одинаковой интенсивности. Ширина между максимумами равна 0,0015 Т. Распределение спектра на три характерные линии, указывает на локализацию электронной плотности между атомом азота и кислорода – 30 и 70 % соответственно. По распределению электронной плотности можно судить о том, что молекулы воды образуют водородную связь с иминоксилем, происходит перераспределение электронной плотности между атомами кислорода, азота и протонами, участвующими в образовании водородной связи. Взаимодействие отражается на характере спектра, что приводит к изменению основных линий иминоксила. Неполярные растворители не образуют прочных водородных связей, линии спектра не изменяются (рисунок 10 в, г).

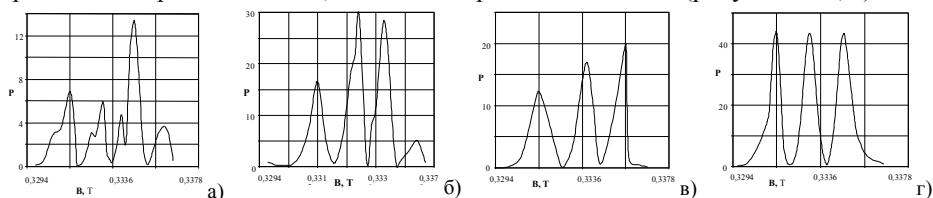


Рисунок 10 – Зависимость ненормируемой плотности вероятности P молекулы иминоксила (10^{-3} кмоль/ м^3) от напряженности магнитного поля B : а) в воде; б) в 20 % растворе метасиликата натрия; в) в изопропанол; г) в бензоле. Реконструкция спектров ЭПР

При смешении цемента с водой в первый момент времени (до 30 с) происходит изменение структуры воды и ее распределение между дисперсной фазой. В зависимости от соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды наблюдали постепенное изменение сигнала ЭПР – свободная вода переходит в связанную. Начальная концентрация дисперсионной среды 10–19 % соответствует полному связыванию воды в течение 7 суток. При содержании воды в цементном тесте более 19 % наблюдаются сигналы от молекул иминоксила, находящихся в воде, не связанных в кристаллизационную форму (рисунок 11).

Следует выделить важную особенность кинетики твердения вяжущего материала. Через 3–5 суток в цементном тесте концентрация радикалов снижается (таблица 9). Снижение концентрации свободных радикалов позволяет высказать предположение о возможности протекания гидратации портландцемента по радикальному или ион-радикальному механизму, так как в соответствии с химиче-

скими свойствами молекулы иминоксила, последние взаимодействуют с достаточно активными радикалами $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$.

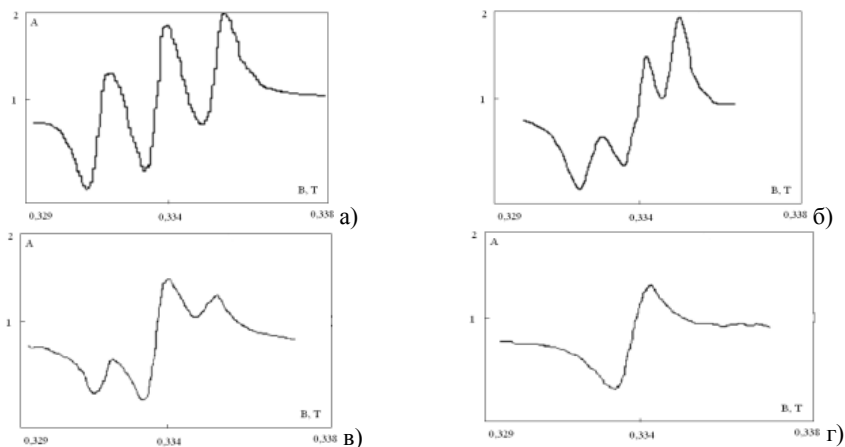


Рисунок 11 – Спектры ЭПР иминоксила в цементном тесте: а) через 30 с; $g=2,0041$; б) 5 часов; $g=2,0037$; в) 5 суток; $g=2,0036$; г) 7 суток; $g=2,0037$.

A – относительная интенсивность сигнала; B – магнитная индукция поля, T

Таблица 9 – Изменение концентрации иминоксила ($\text{кмоль}/\text{м}^3$) при различном времени гидратации

Исследуемое вещество	Концентрация иминоксила, $\text{кмоль}/\text{м}^3$, сроки твердения				
	30 секунд	5 часов	1 сутки	5 суток	7 суток
Портландцемент	0,031	0,029	0,012	0,006	0,002
Клинкерный минерал C_3S	0,031	0,029	0,026	0,019	0,015
Клинкерный минерал $\beta\text{-C}_2\text{S}$	0,031	0,031	0,028	0,023	0,019
Водная вытяжка из портландцемента	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031

Предполагали, что генерация активных радикалов изменит равновесие и сместит маршрут химической реакции гидратации цемента с ионного на ион-радикальный или радикальный. В качестве добавок использовали соединения железа в степени окисления +6 и электрохимически окисленный этанол, содержащий пероксиды различного состава. Концентрации добавок в цементном тесте составляли 0,05 % (K_2FeO_4) и 0,1 % (продукты окисления этанола). Исследование прочностных характеристик цементного камня, показано, что добавление веществ, генерирующих свободные радикалы, приводит к увеличению прочности на 40 %.

Так же, кинетику гидратации цемента и изучение структуры цементного камня проводили методом ИК-Фурье спектроскопии в тяжелой воде D_2O (рисунок 12). В ИК-спектре воды происходит смещение полос поглощения в низкочастотную область спектра при замещении атома водорода на дейтерий, обладающий

большей массой. Вследствие изотопного эффекта происходит смещение частот валентных колебаний с 3266 см^{-1} до 2463 см^{-1} , а деформационных с 1636 до 1203 см^{-1} . Смещение частотных составляющих валентных колебаний дейтона в тяжелой воде обуславливает ее низкую активность в процессах гидратации. Гидратация цемента в присутствии тяжелой воды приводит к значительной потере прочности (в 2–3 раза), начиная с первых суток процесса гидратации.

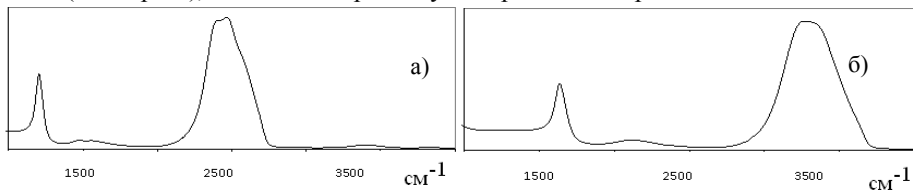


Рисунок 12 – Фрагменты ИК-спектра D_2O (а), H_2O (б)

Таким образом, при гидратации цемента в тяжелой воде наблюдается эффект снижения прочностных свойств цементного камня, что может быть охарактеризовано как своеобразный «изотопный эффект снижения прочности». В образце, затворенном на D_2O незначительно увеличивается количество гидратной фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рисунки 13, 14). Указанные исследования подтверждают присутствие радикального маршрута гидратации, наряду с ионным или ион-радикальным.

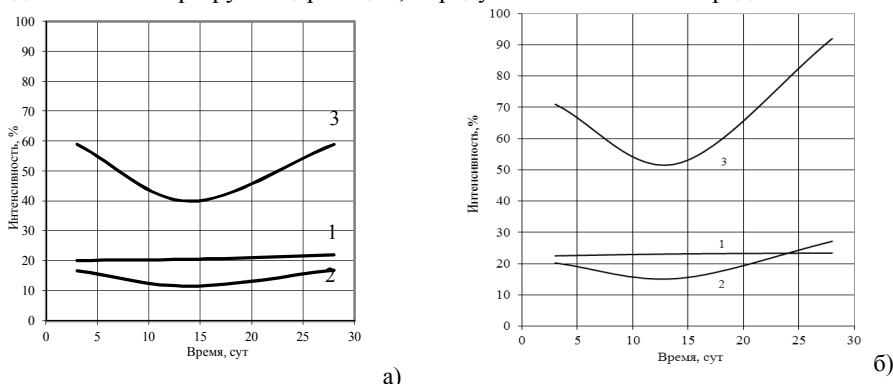


Рисунок 13 – Изменение интенсивностей полос поглощения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1), OH -группы (2), Si-OH (3) в ИК-спектре: а) цементного камня, затворенного на H_2O ; б) цементного камня, затворенного на D_2O

Следующим этапом работы было создание технологии токопроводящих композитов, обладающих положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления. Для этого была разработана методика оценки кислотно-основных взаимодействий в твердофазных системах методом ЭПР, что позволяет на качественном уровне прогнозировать условия течения сложных процессов при декарбонизации кальцита. В методике применяли метод спиновых меток, а в качестве спиновой метки использовали ион Mn^{2+} .

Установлено, что в результате термоллиза кальцита, происходящего с образованием оксида кальция при температуре 1273 К , и изменения типа кристалличе-

ской решетки от тригональной к кубической, происходит изменение температурного коэффициента электрического сопротивления и дает возможность создавать нагревательные системы с положительным температурным коэффициентом сопротивления.

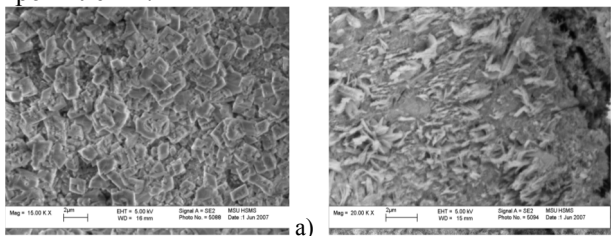


Рисунок 14 – Микроструктура цементного камня, затворенного на: а) D_2O ; б) H_2O

В седьмой главе (Технологические аспекты производства электропроводящих композитов на основе переходных форм углерода) представлены особенности технологии получения, практические рекомендации и

нормативные документы по изготовлению токопроводящих композиционных материалов объемного и пленочного типов с разным температурным коэффициентом сопротивления, на основе различных конструкционных матриц и переходных форм углерода, как компонентов токопроводящих матриц.

Для обеспечения устойчивой работы композитов при высоких температурах разработана математическая модель и проведены расчеты адиабатической температуры горения переходных форм углерода в различных условиях. Полученная модель успешно апробирована не только на переходных формах углерода, но и на углеводородах с напряженной структурой, что важно для прогнозирования пожаровзрывоопасных свойств различных веществ, для которых отсутствуют экспериментальные данные пожарной и взрывной опасности. Таким образом, для повышения стабильности в работе нагревательных систем, в которых токопроводящей фазой являются переходные формы углерода, необходимо применять такие углеродные вещества, которые не содержат напряженных химических связей.

Для широкомасштабного внедрения разработанных объемных и пленочных композиционных материалов проведена опытно-промышленная апробация и осуществлено внедрение следующих технологий производства.

Разработана технология и регламент производства низкотемпературных объемных композиционных нагревательных элементов на основе электропроводящих бетонов с температурой нагрева поверхности $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, удельной проводимостью тепловыделяющего слоя $0,03\text{--}0,05\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ и пределом прочности при сжатии 20 МПа.

Разработаны составы сухих строительных смесей для цементных токопроводящих композитов с использованием углеродных материалов и механоактивированного песка для децентрализованных систем и конструкций электрического обогрева с удельной электрической проводимостью $1,5\text{--}16\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$; пределом прочности при сжатии – $22,5\text{--}30\text{ МПа}$; теплопроводностью – $0,4\text{--}0,5\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ с высоким уровнем электро- и пожарной безопасности при эксплуатации, стабильностью электрофизических характеристик.

Особенностью технологий производства объемных композиционных материалов и сухих строительных смесей на основе портландцемента является использование комплексной добавки на основе веществ, генерирующих активные радикалы и ПАВ, которая позволяет повысить прочность и электрическую проводимость при создании устойчивых в работе отопительных систем.

Предложена технология пленочных токопроводящих функциональных покрытий на основе графита и метасиликата натрия для нагревательных систем с положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления 15–20 Ом/°С, удельной проводимостью 0,2–1 Ом⁻¹·м⁻¹, высокой стабильностью в работе при изменении тепловых нагрузок. Рациональный диапазон температур отжига суспензий на основе «жидкого стекла» составляет 150–200 °С.

Показано, что основными условиями, необходимыми для экономичной, устойчивой и длительной работы пленочных электропроводящих композитов на основе переходных форм углерода, являются наличие положительного температурного коэффициента электрической проводимости и температуры рабочей части электрического нагревателя не выше 40–47 °С. Реализация указанных условий возможна при создании систем микроклимата с большой площадью.

На основе дисперсий графита и карбонатных пород разработаны композиционные электропроводящие материалы для проточного водонагревателя с положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления 15–20 Ом/°С, сверхнизким напряжением до 19 В и невысоким энергопотреблением 150–620 Вт.

Разработана технология высокотемпературных резистивных элементов (200 – 600 °С) на основе графита и полиминеральных глин с удельной проводимостью 0,5–8 Ом⁻¹·м⁻¹, позволяющая решить задачу расширения сырьевой базы для производства резистивных элементов со следующим диапазоном потребительских свойств: высокими температурой эксплуатации при низком напряжении и механической прочностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Разработаны принципы управления процессами структурообразования и проектирования токопроводящих композиционных материалов как систем «матрица в матрице» на основе различных видов конструкционных и электропроводящих систем при использовании переходных форм углерода на всех технологических этапах производства, заключающиеся в: моделировании электрической проводимости с учетом типа гетерогенной системы; установлении пороговых концентраций токопроводящих компонентов матрицы; регулировании реотехнологических характеристик путем установления соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды с учетом заданных электроповерхностных свойств суспензий, паст или прессованных масс; введении добавок, регулирующих количество свободных радикалов (для повышения прочностных характеристик цементных паст); установлении параметров прессования (для прессованных масс) и рационального диапазона температуры отжига (для суспензий на основе метасиликата натрия).

Разработаны функциональные модели электрической проводимости различных гетерогенных систем – феноменологическая и топологическая, позволяющие осуществлять проектирование составов токопроводящих композитов на основе переходных форм углерода с заранее заданными свойствами – электрическими, прочностными, термической устойчивостью. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования переходных форм углерода в качестве сырья для производства токопроводящих композиционных материалов на основе различных видов конструкционных матриц.

Установлены и научно обоснованы концентрационные пределы порога электрической проводимости для токопроводящей фазы в матрицах гидратационного твердения и сухого прессования, при которых происходит агрегация частиц переходных форм углерода и установление баланса сил при взаимодействии между компонентами гетерогенной среды. Более высокие концентрации пороговой электрической проводимости переходных форм углерода (в которых сочетаются атомы с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией – ископаемые угли, антрациты) обусловлены специфическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды композита, в отличие от графитов с sp^2 -гибридизацией.

Высказана и научно обоснована гипотеза о возможном, но не преобладающем, радикальном маршруте гидратации цемента, обеспечивающем повышение его активности. Гипотеза обоснована комплексными исследованиями процессов гидратации методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с помощью разработанной методики с использованием спиновой метки, а так же подтверждается дальнейшими исследованиями отечественных и зарубежных научных школ. Установлено изменение электронной плотности неспаренного электрона спиновой метки в зависимости от соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также снижение концентрации спиновой метки в течение первых 3–5 суток. Начальная концентрация дисперсионной среды 10–19 % соответствует полному связыванию воды в течение 7 суток. Присутствие радикального механизма подтверждается увеличением прочности цементного камня до 40 % при введении 0,05 % добавки, генерирующей свободные радикалы.

Разработана технология и регламент производства низкотемпературных объемных композиционных нагревательных элементов на основе электропроводящих бетонов с температурой нагрева поверхности 40–60 °С, удельной проводимостью тепловыделяющего слоя 0,03–0,05 Ом⁻¹·м⁻¹ и пределом прочности при сжатии 20 МПа.

Предложены составы сухих строительных смесей цементных токопроводящих композитов с использованием углеродных материалов и механоактивированного песка для децентрализованных систем и конструкций электрического обогрева с удельной электрической проводимостью 1,5–16 Ом⁻¹·м⁻¹; пределом прочности при сжатии – 22,5–30 МПа; теплопроводностью – 0,4–0,5 Вт/м·К с высоким уровнем электро- и пожарной безопасности при эксплуатации, стабильностью электрофизических характеристик.

Разработаны составы, а также ресурсо- и энергосберегающая технология получения пленочных нагревательных систем с положительным температурным

коэффициентом электрического сопротивления 15–20 Ом/°С, удельной проводимостью 0,2–1 Ом⁻¹·м⁻¹, высокой стабильностью в работе при изменении тепловых нагрузок. Рациональный диапазон температур отжига суспензий на основе жидкого стекла составляет 150–200 °С.

На основе дисперсий графита и карбонатных пород разработаны композиционные электропроводящие материалы для проточного водонагревателя с положительным коэффициентом температурного электрического сопротивления 15–20 Ом/°С, сверхнизким напряжением до 19 В и мощностью единичного элемента 150–620 Вт.

Разработана технология высокотемпературных резистивных элементов (200–600 °С) на основе графита и полиминеральных глин с удельной проводимостью 0,5–8 Ом⁻¹·м⁻¹, позволяющая решить задачу расширения сырьевой базы для производства резистивных элементов со следующим диапазоном потребительских свойств: высокой температурой эксплуатации при низком напряжении и механической прочностью.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству строительных материалов и резистивных элементов в различных регионах РФ, а также в учебный процесс при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Химическая технология», «Материаловедение и технологии материалов», «Наноматериаль», «Техносферная безопасность», «Строительство»; аспирантов по направлению «Химическая технология», «Техника и технологии строительства».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении: расширения спектра используемых сырьевых материалов, а именно переходных форм углерода, соответствующих различным стадиям графитизации и структурным характеристикам; исследования процессов агрегации при синтезе и эксплуатации электропроводящих материалов; расширения номенклатуры выпускаемой продукции за счет получения изделий специального назначения.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. **Лопанова, Е.А.** Радиоспектроскопические исследования процесса гидратации силикатов с помощью спиновых меток / Е.А. Лопанова // Вопросы материаловедения. – № 3 (39). – 2004. – С. 34–41. (ИФ – 0,546).
2. **Лесовик В.С.** Исследования процесса гидратации вяжущих материалов методом спиновых меток / В.С. Лесовик, **Е.А. Лопанова** // Строительные материалы. – № 5. – 2005. – С. 44–45. (ИФ – 0,794).
3. **Лопанова, Е.А.** Исследование гидратации силикатных материалов в тяжелой воде методом ИК-спектроскопии // Известия высших учебных заведений. Строительство. – № 11. – 2007. – С. 50–52. (ИФ – 0,414).
4. **Фанина, Е.А.** Температурные закономерности электрической проводимости гетерогенных систем на основе дисперсий графита / Е.А. Фанина, А.Ю.

Семейкин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – № 3. – 2008. – С. 15–17. (ИФ – 0,565).

5. **Фанина, Е.А.** Электропроводность и агрегация частиц антрацита и графита в гетерогенной системе / Е.А. Фанина, А.Н. Лопанов // Химия твердого топлива. – № 1. – 2009. – С. 47–51. (ИФ – 0,833).

6. **Фанина, Е.А.** Электропроводящие конструкционные материалы строительного назначения / Е.А. Фанина, А.Н. Лопанов // Вестник МГСУ. – № 4. – 2009. – С. 258–262. (ИФ – 0,468).

7. **Лопанов, А.Н.** Реология электропроводящих паст и дисперсий графита / А.Н. Лопанов, А.Ю. Семейкин, **Е.А. Фанина** // Цемент и его применение. – 2009. – № 5. – С. 110–112. (ИФ – 0,149).

8. **Лопанов, А.Н.** Реологические свойства дисперсий графита в цементных пастах / А.Н. Лопанов, А.Ю. Семейкин, **Е.А. Фанина** // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология – № 8. – 2010. – С. 70–73. (ИФ – 0,414).

9. **Лопанов, А.Н.** Электропроводящие композиты на основе портландцемента и углеродных материалов / А.Н. Лопанов, А.Ю. Семейкин, **Е.А. Фанина** // Цемент и его применение. – 2010. – № 4. – С. 107–110. (ИФ – 0,149).

10. **Фанина, Е.А.** Исследование гидратации портландцементов методом радиоспектроскопии / Е.А. Фанина, А.Н. Лопанов. // Цемент и его применение. – 2010. – № 6. – С. 100–102. (ИФ – 0,149).

11. **Лопанов, А.Н.** Методологические аспекты расчета адиабатической температуры горения и взрыва / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина** // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – № 3 (17). – 2011. – С. 25–27. (ИФ – 0,443).

12. **Фанина, Е.А.** Моделирование электрической проводимости дисперсий антрацита и графита в электролитах / Е.А. Фанина, А.Н. Лопанов // Химия твердого топлива. – № 4. – 2012. – С. 66–69. (ИФ – 0,833).

13. **Лопанов, А.Н.** Кислотно-основные взаимодействия хлорида натрия с карбонатом кальция при образовании цементного клинкера / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина** // Цемент и его применение. – 2012. – № 2. – С. 90–93. (ИФ – 0,149). (ИФ – 0,149).

14. **Фанина, Е.А.** Исследования электрической проводимости композитов углеграфитовых материалов и титаната бария в технологии функциональных материалов и изделий строительного назначения / Е.А. Фанина, Д.Н. Кальчев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова – № 1. – 2013. – С. 30–32. (ИФ – 0,565).

15. **Лопанов, А.Н.** Моделирование процессов распространения пламени в адиабатических условиях / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина** // Технологии техносферной безопасности: интернет-журнал. – Вып. 1(47). – Февраль 2013. – 4 с. – URL: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2013-1/04-01-13.ttb.pdf>. – (дата публикации: 25.02.2013). (ИФ – 0,251).

16. *Лопанов, А.Н.* Агрегация дисперсий графита в гетерогенных системах на основе карбонатов щелочноземельных металлов / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, И.В. Прушковский // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – № 1. – 2014. Т. 57. – С. 56–61.

17. *Лопанов, А.Н.* Аспекты производства и применения современных технологий электрических систем панельно-лучистого обогрева на основе углеродмодифицированных портландцементных матриц / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, О.Н. Гузеева, А.Ю. Семейкин // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12. – С. 1177–1181. (ИФ - 0,493).

18. *Лопанов, А.Н.* Агрегация дисперсий антрацита и графита под действием карбонатов щелочно-земельных металлов / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, И.В. Прушковский // Химия твердого топлива. – № 2. – 2014. – С. 65–70. (ИФ – 0,833).

19. *Лопанов, А.Н.* Энтальпия переходных форм углерода / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина** // Химия твердого топлива. – № 2. – 2015. – С. 41–50. (ИФ – 0,833).

20. *Лопанов, А.Н.* Моделирование пожаровзрывоопасных свойств напряженных циклических углеводородов / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, К. В.Тихомирова // Пожаровзрывобезопасность. – 2015. – Т. 24. – № 5. – С. 36–43. (ИФ – 0,536).

21. *Лопанов, А.Н.* Регулирование электрических и реологических свойств гетерогенных систем на основе кварцевого песка и графита механической активацией кварцевого песка / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, О.Н. Гузеева // Вестник МГСУ. Строительство. Архитектура. 2016. – № 8. – С. 78–87. (ИФ – 0,468).

22. *Лопанов, А.Н.* Реотехнологические и электрофизические свойства токопроводящих строительных смесей на основе дисперсий графита / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, О.Н. Гузеева // Современные наукоемкие технологии. Технические науки. – 2016. – № 6. – Ч. 2. – С. 269–273. (ИФ – 0,508).

23. *Лопанов, А.Н.* Физико-химические аспекты получения токопроводящих смесей для производства нагревательных систем и элементов / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, О.Н. Томаровщенко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. Химическая технология. – 2016. – № 11. – С. 168–171. (ИФ – 0,565).

24. *Лопанов, А.Н.* Влияние рецептурно-технологических факторов на физико-механические характеристики мелкозернистого бетона с углеродной фазой / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, О.Н. Томаровщенко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. Химическая технология. – 2017. – № 1. – С. 130–133. (ИФ – 0,565).

25. *Строкова, В.В.* Электропроводность и агрегация углеродных нанотрубок в гетерогенной системе / В.В. Строкова, **Е.А. Фанина**, Д.Н. Кальчев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. Химическая технология. – 2017. – № 8. – С. 140–145. (ИФ – 0,565).

26. *Лопанов А.Н.* Расчет свободной энергии поверхности углей Донецкого бассейна и графитов / А.Н. Лопанов, **Е.А. Фанина**, К.В. Тихомирова // Химия твердого топлива. – № 1. – 2018. – С. 16–21. (ИФ – 0,833).

27. **Fanina, E.A.** A Model of the Electrical Conductivity of Anthracite and Graphite Dispersions in Electrolytes / E.A. Fanina, A.N. Lopanov // *Solid Fuel Chemistry*. Allerton Press, Inc., – 2012. – Vol. 46. – №. 4. – 212. – PP. 267–270. DOI: 10.3103/S0361521912040040.

28. **Lopanov, A.N.** Methodological Aspects of the Calculation of the Adiabatic Combustion Temperature of Carbon / A.N. Lopanov, **E.A. Fanina**, O. N. Guzeeva // *World Applied Sciences Journal* 24 (11): 1483-1488. – 2013. ISSN 1818-4952. DOI: 10.5829 / idosi.wasj.2013.24.11.7013.

29. **Lopanov, A.N.** Electrical Conductivity and Aggregation of Carbon Nanotubes in a Heterogeneous System Based on Cement / A.N. Lopanov, **E.A. Fanina**, D.N. Kalchev // *Middle-East Journal of Scientific Research*, 17 (8): 1194–1199. – 2013. ISSN 1990-9233. DOI: 10.5829 / idosi.mejsr.2013.17.08.7096.

30. **Lopanov, A.N.** Cement-quartz Electrically Conductive Composites Based on Graphite Dispersions / A.N. Lopanov, **E.A. Fanina**, O. N. Guzeeva // *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences* – 2014. – Vol. 9. – № 11. – PP. 2250–2253. ISSN 1819-6608.

31. **Lopanov, A.N.** Enthalpies of the Transitional Forms of Carbon / A.N. Lopanov, **E.A. Fanina** // *Solid Fuel Chemistry*. – 2015. – Vol. 49. No. 2. PP. 99–108. © Allerton Press, Inc., 2015. ISSN 0361-5219. DOI: 10.3103/S036152191502007X.

Монографии

32. **Фанина, Е.А.** Электропроводящие композиты приоритетных силикатов и переходных форм углерода: монография / Е.А. Фанина. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. – 248 с.

Объекты интеллектуальной собственности

33. Пат. 2277733 Российская Федерация, МПК⁷ H01B 1/00, H01B 1/24. Суспензия для получения токопроводящего покрытия / А.М. Гридчин, В.С. Лесовик, **Е.А. Лопанова**; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2004137589/09; заявл. 22.12.04; опубл. 10.06.06; Бюл. № 16. – 2006. – № 16. – 3 с.

34. Пат. 2353992 Российская Федерация, МПК⁷ H01B 1/04, H01B 1/14, H05B 3/10. Способ изготовления токопроводящих панелей, сырьевая шихта для изготовления токопроводящих панелей и токопроводящий наполнитель на основе измельченных кристаллизованных стекол для них / В.В. Строкова, **Е.А. Лопанова**, В.И. Мосьпан; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2007123545/09; заявл. 22.06.2007; опубл. 27.04.2009. Бюл. – № 12. – 10 с.

35. Пат. 2353991 Российская Федерация, МПК⁷ H01B 1/04, H01B 1/14, H05B 3/10. Способ изготовления токопроводящих панелей, сырьевая шихта для изготовления токопроводящих панелей и токопроводящий наполнитель на основе стеклобоя для них / В.В. Строкова, **Е.А. Лопанова**, А.В. Мосьпан; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2007123544/09; заявл. 22.06.2007; опубл. 27.04.2009. Бюл. – № 12. – 7 с.

36. Пат. 2353993 Российская Федерация, МПК⁷ H01B 1/04, H01B 1/14, H05B 3/10. Способ изготовления токопроводящих панелей, сырьевая шихта для изго-

товления токопроводящих панелей и токопроводящий наполнитель на основе магматических кислых эффузивных стекловатых пород для них / В.В. Строкова, А.М. Гридчин, **Е.А. Лопанова**, А.В. Мосьпан; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2007123548/09; заявл. 22.06.2007; опубл. 27.04.2009. Бюл. – № 12. – 11 с.

37. Пат. 2353013 Российская Федерация, МПК⁷ H01B 1/04, H01B 1/14, H05B 3/10. Способ изготовления токопроводящих панелей, сырьевая шихта для изготовления токопроводящих панелей и токопроводящий наполнитель на основе осадочных высококремнеземистых пород для них / В.В. Строкова, **Е.А. Лопанова**, А.В. Мосьпан, Е.И. Ходыкин; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2007123547/09; заявл. 22.06.2007; опубл. 20.04.2009. Бюл. – № 11. – 9 с.

38. Пат. 2353012 Российская Федерация, МПК⁷ H01B 1/04, H01B 1/14, H05B 3/10. Способ изготовления токопроводящих панелей, сырьевая шихта для изготовления токопроводящих панелей и токопроводящий наполнитель на основе природных цеолитсодержащих эффузивно-осадочных пепловых отложений для них / В.В. Строкова, **Е.А. Лопанова**, В.И. Мосьпан; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2007123546/09; заявл. 22.06.2007; опубл. 20.04.2009. Бюл. – № 11. – 11 с.

39. Пат.2515507 Российская Федерация, МПК⁷ H01B 1/24. Резистивный композит / Лопанов А.Н., **Фанина Е.А.**, Кондакова О.Ю., Гузеева О.Н.; заявитель и правообладатель Белгородский государственный технологический университет им В.Г. Шухова. – № 2012156084/07; заявл. 24.12.2012; опубл. 10.05.2014. Бюл. – № 13. – 5 с.

ФАНИНА ЕВГЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Подписано в печать 25.12.2018 г. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,0. Тираж 150 экз. Заказ № 361

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46